

明 細 書

発明の名称：

磁気記録用C r合金およびスパッタリング用ターゲット材並びにそれらを用いた垂直磁気記録媒体

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2013年2月25日に出願された日本国特許出願2013-34228号に基づく優先権を主張するものであり、その全体の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、熱アシスト磁気記録媒体に用いるMgOシード層用合金およびスパッタリングターゲット材、ならびにそれらを用いた垂直磁気記録媒体に関するものである。本発明は、とりわけ、熱アシスト磁気記録媒体に用いるMgOシード層の配向制御層用合金およびスパッタリングターゲット材、ならびにそれらを用いた垂直磁気記録媒体に関するものである。

背景技術

[0003] 近年、磁気記録技術の進歩は著しく、ドライブの大容量化のために、磁気記録媒体の高記録密度化が進められている。そこで、従来普及していた面内磁気記録媒体よりも更に高い記録密度が実現できる、垂直磁気記録方式が実用化されている。垂直磁気記録方式とは、垂直磁気記録媒体の磁性膜中の媒体面に対して磁化容易軸が垂直方向に配向するように形成したものであり、高記録密度に適した方法である。更に、垂直磁気記録方式を応用し、熱により記録をアシストする方法も検討されている。

[0004] 磁気記録媒体の記録密度上昇に伴って1ビット当たりの磁気記録媒体の体積は減少する。そのため、熱擾乱により記録減磁の問題が顕在化し、より結晶磁気異方性定数(Ku)の高い磁気記録膜（例えば、CoPtやFePtなど）が必要とされる一方で、これら高結晶磁気異方性の材料は、現状の記録ヘッドの記録可能な磁界では記録することができない。よって、熱アシス

ト記録方式では、記録材料の磁性が温度と共に減少することを利用して、記録時のみ対象領域をレーザー光、または近接場光を用いて加熱し、磁気記録を可能としている。

[0005] 熱アシスト記録方式は、磁気記録技術と光記録技術を融合した記録方式であり、通常の磁気記録技術では記録できないような高保磁力媒体に対して、レーザー光の照射による熱で記録磁気部分の保磁力を局所的に下げて記録した後、室温まで急冷して保磁力を大きくして保存するというものである。

[0006] また、熱アシスト記録方式で用いられる F e P t などの記録膜は、従来用いられてきた C o C r P t 系記録膜の六方晶系結晶構造とは異なる L₁O の結晶構造をもち、そのシード層には M g O が用いられている。例えば、特表 2010-503139 号公報（特許文献 1）や特開 2011-60344 号公報（特許文献 2）に開示されているように、M g O シード層の配向性および結晶粒径を制御するための配向制御層として、純 C r 層や C r 合金層が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：特表 2010-503139 号公報

特許文献 2：特開 2011-60344 号公報

発明の概要

[0008] しかしながら、配向制御層を形成する材料として、上述したような材料を用いる場合、M g O との格子定数のミスマッチが大きく、結晶粒を制御するような元素が添加されていないため、配向制御層の粒径が粗く、その分散が大きい膜をもたらす。そのため、M g O 膜の配向性が悪くなり、結晶粒径が大きくなる結果、磁性膜も同様の傾向となり、記録密度を高密度化することができない。

[0009] 本発明は、上述したような課題に鑑みてなされたものであり、M g O 膜の配向制御層として、M g O の（001）面とのミスマッチが小さい格子定数と、微細で均一な結晶粒分布とを有する B C C（body-centered cubic）構造

のC r系合金、およびこの合金からなるスパッタリングターゲット材を提供することを目的とする。また、このようなC r系合金単層膜をM g O膜の配向制御層として用いることにより、(001)面に配向した微細なM g O上に、結晶粒径が微細で均一な磁性膜が成膜された垂直磁気記録媒体を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者らは、上述した問題を解消するために、鋭意研究を行った結果、M g Oの(001)面とのミスマッチが小さい格子定数と、微細で均一な結晶粒分布とを有するB C C構造のC r系合金として、C rに固溶する(M)群元素(A l、T i、M o、W、VおよびR u)を添加することで、M g Oとの格子定数のミスマッチを小さくし、かつ(X)群元素(B、C、P、S iおよびS n)を微量添加して結晶粒径を調整した合金系を見出した。

[0011] 本発明の一態様によれば、

磁気記録用C r合金であって、

a t. %で、

A l、T i、M o、W、VおよびR uからなる群から選択される1種以上の元素を、合計で、式(1)のaの値が2.919 Å以上3.037 Å以下となる量で含有し、

$$a^3 = N / \rho \sum (m_n A_n) \quad \dots \quad (1)$$

[式中、

aは、格子定数を表わし、

Nは、アボガドロ数を表わし、

ρ は、計算密度(g/cm³)を表わし、

mは、単位格子中に存在する元素の個数を表わし、

Aは、原子量を表わす。]

B、C、P、S iおよびS nからなる群から選択される1種以上の元素を合計で0.1～5%含有し、

残部C rおよび不可避免的不純物からなる合金が提供される。

[0012] 本発明の他の一態様によれば、

a t. %で、A l、T i、M o、W、V、R uからなる元素の内の1種または2種以上の元素を合計で式1のaの値が2.919 Å以上3.037 Å以下となる量を含むし、B、C、P、S i、S nからなる元素の内の1種または2種以上の元素を合計で0.1～5%含有し、残部C rおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする磁気記録用C r合金が提供される。

$$a^3 = N / \rho \sum (m_n A_n) \quad \cdots \quad (式1)$$

但し、a：格子定数

N：アボガドロ数

ρ ：計算密度 (g / cm³)

m：単位格子中に存在する元素の個数

A：原子量

[0013] 本発明の他の一態様によれば、上記の磁気記録用合金からなるスパッタリングターゲット材が提供される。

[0014] 本発明のさらに他の一態様によれば、上記の磁気記録用合金を用いた垂直磁気記録媒体が提供される。

[0015] 以上述べたように、本発明によれば、MgOの(001)面とのミスマッチが小さい格子定数と微細で均一な結晶粒分布とを有するBCC構造のCr系合金、およびこの合金からなるスパッタリングターゲット材が提供され、このような合金によれば磁気記録媒体においてMgO膜の配向性を改善し、結晶粒径を微細かつ均一に分散することができる。このように、記録層下地膜であるMgO膜と配制御層との格子定数のミスマッチを小さくすると同時に、結晶粒径を微細かつ均一にするという技術思想は従来にはなかった。この点は本発明における特徴的な技術思想である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明を具体的に説明する。特段の明示が無いかぎり、本明細書において、「%」は原子% (a t. %) を意味する。

[0017] 本発明による磁気記録用C r合金は、A l、T i、M o、W、VおよびR uからなる群から選択される1種以上の元素と、B、C、P、S iおよびS

nからなる群から選択される1種以上の元素と、残部Crおよび不可避免の不純物からなり (comprising)、好ましくはこれらの元素および不可避免の不純物から実質的になり (consisting essentially of)、より好ましくはこれらの元素および不可避免の不純物のみからなる (consisting of)。

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。MgOの(001)面とのミスマッチが小さい格子定数と、微細で均一な結晶粒分布とを有するBCC構造のCr系合金組成について検討したところ、Crを固溶する(M)群元素であるAl、Ti、Mo、W、VおよびRuの内の1種または2種以上を適量添加することで、格子定数を2.919 Å以上3.037 Å以下にすることができるを見出した。また、(X)群元素であるB、C、P、SiおよびSnからなる元素の内の1種または2種以上を微量添加することで、BCC構造を保ちつつ結晶粒を微細で均一に制御できることを見出した。

[0019] 以下、本発明による磁気記録用Cr合金の限定理由を説明する。

[0020] (M)群元素(Al、Ti、Mo、W、VおよびRu)の添加量

Crは格子定数が2.880 Åであり、そのルート2倍($\sqrt{2}$ 倍)の値である4.072 Åは、MgOの格子定数である4.211 Åに対して、-3.3%のミスマッチがある。そこでCrに(M)群元素(Al、Ti、Mo、W、VおよびRu)を適量添加することでBCC構造を維持しつつ、格子定数をミスマッチが±2.0%以内となる2.919 Å以上3.037 Å以下にすることができる。

[0021] 格子定数のミスマッチが±2.0%以内となる、格子定数が2.919 Å以上3.037 Å以下のCr合金膜を成膜することにより、MgOの(001)面を良好に成膜することができる。格子定数が2.919 Åより小さくなると、MgOの配向性に純Crとの違いが見られなくなり、3.037 Åより大きくなると、MgOの(110)面が観察され、配向性が悪化する。

[0022] 1種だけの元素を添加した場合の具体的な添加量の範囲を例として下記に示す。

Al : 9.3~43.4%

Ti : 7.5 ~ 35.4 %

Mo : 11.7 ~ 55.4 %

W : 11.2 ~ 52.4 %

V : 22.8 ~ 94.0 %

Ru : 24.5 ~ 32.0 %

なお、2種以上の場合も同様に、式(1)の計算で得られた格子定数が2.919 Å以上3.037 Å以下となる添加量の範囲となる。

[0023] (X) 群元素 (B、C、P、Si および Sn) の1種以上を0.1 ~ 5 % 添加すること

上記元素は、Crにほとんど固溶せず、Crと化合物を作る元素であり、添加することで結晶粒の微細化および粒径の均一化効果がある。よって、最適な添加量を0.1 %から5 %の範囲とした。0.1 %より少ない添加量では添加効果が見られず、逆に5 %より多い添加量では、化合物が顕著に生成し、BCC単相が得られない。

実施例

[0024] 以下、本発明について実施例によって具体的に説明する。表1に示す組成で純金属（純度3N以上）原料粉末を混合し、HIP成形（熱間等方圧プレス）の原料粉末として用いた。混合には、V型混合機を使用した。HIP成形用ビレットは、直径200 mm、長さ10 mmの炭素鋼製缶に原料粉末を充填したのち、真空脱気、封入して作製した。この粉末充填ビレットを、温度1050℃、圧力120 MPa、保持時間2時間の条件でHIP成形した。その後、成形体から直径95 mm、厚さ2 mmの軟磁性合金スパッタリングターゲット材を作製した。このスパッタリングターゲット材を用いて、密着層薄膜をガラス基板上に作製した。チャンバー内を 1×10^{-4} Pa以下に真空排気し、純度99.99 %のArガスを0.6 Paで投入しスパッタを行った。まず、洗浄したガラス基板上に20 nmのCr合金層を成膜した。

[0025] 上記のようにして作製した単層膜を試料として、X線回折でBCC単相であることを確認し、格子定数を測定し、さらにTEM観察で平均結晶粒径お

よびその分散を観察した。平均結晶粒径については比較例1のC_rの値を1とした場合に、値が0.9より大きいものを×、0.9から0.8までのものを△、0.8より小さいものを○とした。また、その分散についてそれぞれの平均結晶粒径で規格化した値について、比較例1のC_rの値を1とした場合に、値が0.9より大きいものを×、0.9から0.7までのものを△、0.7より小さいものを○とした。これらの結果を表1に示す。

[0026] [表1]

表 1

No	(M) 群元素 (at. %)							(X) 群元素 (at. %)					計算密度 (g/cm ³)	格子定数 (Å)	結晶粒径	結晶粒径 分散	第2相の析出	備 考
	C _r	Al	Ti	Mo	W	V	Ru	B	C	P	Si	Sn						
1	100												7.19	2.879	×	×	無	比較例1
2	89.7	9.3						1					6.60	2.919	○	○	無	本発明例
3	79	20						1					6.01	2.957	○	○	無	本発明例
4	55.6	43.4						1					4.85	3.037	○	○	無	本発明例
5	92.4		7.5					0.1					6.90	2.920	○	○	無	本発明例
6	80		15					5					6.49	2.952	○	○	無	本発明例
7	63.6		35.4					1					5.96	3.037	○	○	無	本発明例
8	87.3			11.7					1				7.62	2.920	○	○	無	本発明例
9	67			32					1				8.32	2.975	○	○	無	本発明例
10	43.6			55.4					1				9.04	3.037	○	○	無	本発明例
11	87.8				11.2						1		8.83	2.920	○	○	無	本発明例
12	74				25						1		10.79	2.960	○	○	無	本発明例
13	46.6				52.4						1		14.25	3.037	○	○	無	本発明例
14	76.2					22.8		1					6.88	2.919	○	○	無	本発明例
15	29					70		1					6.37	2.986	○	○	無	本発明例
16	5					94		1					6.13	3.019	○	○	無	本発明例
17	75.4						24.5		0.1				8.58	2.919	○	○	無	本発明例
18	63						32		5				8.95	2.929	○	○	無	本発明例
19	78	5	10	5				1	1				6.67	2.963	○	○	無	本発明例
20	83	5		5	5			1				1	7.81	2.935	○	○	無	本発明例
21	72		15		5	3		1	3	1			7.15	2.970	○	○	無	本発明例
22	77		10	5	5		3		2		1		7.64	2.958	○	○	無	本発明例
23	70		20			5				1		1	6.48	2.983	○	○	無	本発明例
24	67			10	15	5		2			1		9.57	2.966	○	○	無	本発明例
25	79		15					6					6.46	2.950	○	○	有	比較例2
26	62			32					6				8.27	2.974	○	○	有	比較例3
27	70		30										6.15	3.015	△	×	無	比較例4
28	75				25								10.89	2.959	×	×	無	比較例5
29	60		30	5	5								7.03	3.043	△	△	無	比較例6
30	95		5										7.00	2.908	×	×	無	比較例7
31	89		5					3	3				6.85	2.906	○	○	有	比較例8
32	55	44						1					4.32	3.038	○	○	無	比較例9
33	49		35			10	5		1				6.14	3.065	○	○	無	比較例10
34	62		36								1	1	5.91	3.046	○	○	無	比較例11
35	58		30		10				1	1			7.54	3.043	○	○	無	比較例12

注1) アンダーラインは本発明条件外
注2) その他不可避免的不純物を含む

表1に示すように、No. 1は比較例1を示し、No. 2～24は本発明

例であり、N o. 25～35は比較例である。

[0027] 比較例N o. 25は、(X)群元素であるBの含有量が高いために、第2相の析出が顕著に生成し、BCC単相が得られなかった。また、比較例N o. 26は、(X)群元素であるCの含有量が高いために、比較例N o. 25と同様に、第2相の析出が顕著に生成し、BCC単相が得られなかった。比較例N o. 27～28は、(X)群元素を添加していないために、結晶粒の微細化および粒径の均一化効果が得られなかった。比較例N o. 29は、(X)群元素が添加されておらず、しかも格子定数が $3.037\text{ \AA}$ より大きいために、結晶粒の微細化および粒径の均一化の効果が得られず、かつMgOの(110)面が観測され、配向性が悪化した。

[0028] 比較例N o. 30は、(X)群元素が添加されておらず、しかも格子定数が $2.919\text{ \AA}$ より小さいために、結晶粒の微細化および粒径の均一化が悪く、かつMgOの配向性に純Crとの違いが見られなかった。比較例N o. 31は、(X)群元素であるBとCの合計含有量が高いために、第2相の析出が顕著に生成し、BCC単相が得られなかった。また、格子定数が $2.919\text{ \AA}$ より小さいために、MgOの配向性に純Crとの違いが見られなかった。比較例N o. 32～35は、いずれも格子定数が $3.037\text{ \AA}$ より大きいために、MgOの(110)面が観測され、配向性が悪化した。

[0029] これに対して、本発明例であるN o. 2～24は、いずれも本発明条件を満足していることから、MgOの配向性とミスマッチが小さい格子定数と、微細で均一な結晶粒分布とを有するBCC構造のCr系合金を得ることができたことが分かった。

[0030] 以上述べたように、本発明によれば、MgO膜の配向制御層として、MgOの(001)面とのミスマッチが小さい格子定数と、微細で均一な結晶粒分布とを有するBCC構造のCr系合金単層膜を用いることで、(001)面に配向した微細なMgO上に結晶粒径が微細で均一な磁性膜が成膜された垂直磁気記録媒体を提供することができるという、優れた効果が奏される。

請求の範囲

[請求項1] 磁気記録用C r合金であって、
 a t. %で、
 A l、T i、M o、W、VおよびR uからなる群から選択される1
 種以上の元素を、合計で、式(1)のaの値が2.919 Å以上3.
 037 Å以下となる量で含有し、

$$a^3 = N / \rho \sum (m_n A_n) \quad \dots \quad (1)$$

[式中、

aは、格子定数を表わし、

Nは、アボガドロ数を表わし、

ρ は、計算密度(g/cm³)を表わし、

mは、単位格子中に存在する元素の個数を表わし、

Aは、原子量を表わす。]

B、C、P、S iおよびS nからなる群から選択される1種以上の
 元素を合計で0.1～5%含有し、

残部C rおよび不可避免の不純物からなる、合金。

[請求項2] 垂直磁気記録媒体における配向制御層に用いられる、請求項1に記載の合金。

[請求項3] a t. %で、
 A l、T i、M o、W、VおよびR uからなる群から選択されるい
 ずれか1種の元素を、下記の範囲内：

A l : 9.3～43.4%

T i : 7.5～35.4%

M o : 11.7～55.4%

W : 11.2～52.4%

V : 22.8～94.0%、または

R u : 24.5～32.0%

で含有する、請求項1または2に記載の合金。

- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の合金からなる、スパッタリングターゲット材。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか一項に記載の合金を用いた、垂直磁気記録媒体。